Über

# Derivate des Dimetaditolyls.

---

## INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

## HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

## FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN ANGEFÜGTEN THESEN ÖFFENTLICH ZU VERTEIDIGEN

AM MONTAG, DEN 7. MÄRZ 1892,

VON

**RICHARD LOEWENHERZ.**

AUS BERLIN.

---

**OPPONENTEN:**

HANS GRADENWITZ, cand. chem.
EGMONT HALBERSTADT, cand. phil.
FELIX KUH, Dr. phil.

---

BERLIN.

DRUCK VON M. DRIESNER, KLOSTERSTR. 50.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535713_0051

Seinen lieben Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

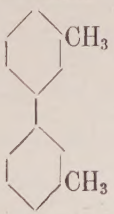
# Einleitung.

Seit einigen Jahren hat die Diphenylgruppe durch die Entdeckung der sogenannten substantiven Baumwollfarbstoffe von Böttiger eine grosse Bedeutung erlangt. Der wichtigste Körper dieser Gruppe ist das leicht zugängliche Benzidin, das im Jahre 1845 von Zinin[1]) entdeckt wurde. Es ist das Di-p-Diamidodiphenyl und hat daher folgende Konstitution:

Während viele Abhandlungen über das Benzidin vorliegen, ist die Anzahl der wissenschaftlichen Untersuchungen über seine Homologen, von denen besonders das technisch sehr wichtige Ortho-Tolidin von Interesse ist, noch eine sehr beschränkte.

Die Kenntnis dieses Ortho-Tolidins zu erweitern, ist in der vorliegenden Arbeit versucht worden.

Wie das Benzidin von Diphenyl, so leitet sich das Ortho-Tolidin von dem zuerst von Schultz[2]) erhaltenen Di-m-Ditolyl folgende Konstitution ab:



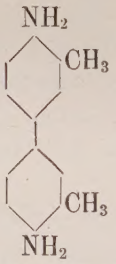

[1]) Zinin, Journal für praktische Chemie 36, S. 93.
[2]) Schultz, Berichte der D. Chem. Ges. XVII, 468.

Einige Abkömmlinge dieser Verbindung sind von Schultz, von Gerber[1]) und von Hobbs[2]) dargestellt worden. Ferner hat Stolle[3]) in einer Arbeit, auf die ich später zurückkommen werde, mehrere Halogensubstitutionsprodukte beschrieben.

Das bei weitem wichtigste Derivat des Di-m-Ditolyls ist das Ortho-Tolidin. Von diesem ausgehend, sind von mir einige neue Derivate des Ditolyls dargestellt und in der vorliegenden Abhandlung beschrieben worden.

Das Ortho-Tolidin wurde zuerst von Petriew[4]) aus dem Hydrazotoluol, welches sich von dem flüssigen (Ortho-) Nitrotoluol ableitet, durch Einleiten von Unterchlorigsäuregas in die ätherische Lösung und Zersetzen des entstandenen Niederschlages mittelst Alkali erhalten. Schultz[5]) untersuchte es näher und erhielt durch Oxydation des aus ihm durch Eliminierung der Amidogruppen entstandenen Ditolyls Isophtalsäure. Daraus ergiebt sich die oben angeführte Konstitution des zu Grunde liegenden Ditolyls.

Die dem Benzidin vollständig analoge Darstellung des Ortho-Tolidins aus o-Hydrazotoluol machte für die homologe Base folgende Konstitution wahrscheinlich:




Diese Annahme wird dadurch bestätigt, dass Schultz[6]) nach Ersetzung der Amidogruppen durch Brom aus dem Ortho-Tolidin die Brom-meta-Toluylsäure

$$C_6H_3\begin{cases}(1)\ Br\\(2)\ CH_3\\(4)\ CO_2H\end{cases}$$

[1]) A. Gerber, Ber. d. D. Chem. Ges. XXI, 746 und Dissertation, Basel 1889 (Franz Wittmer).
[2]) P. L. Hobbs, Ber. d. D. Chem. Ges. XXI, 1065.
[3]) E. Stolle, Ber. d. D. Chem. Ges. XXI, 1096.
[4]) Petriew, Ber. d. D. Chem. Ges. VI, 557.
[5]) Schultz, Ber. d. D. Chem. Ges. XV, 1539 und XVII, 467.
[6]) Schultz, Ber. d. D. Chem. Ges. XVII, 468.

und Stolle[1]) auf ähnliche Weise aus diesem Körper die Chlortoluylsäure

$$C_6H_3\begin{cases}(1)\ Cl\\(2)\ CH_3\\(4)\ CO_2H\end{cases}$$

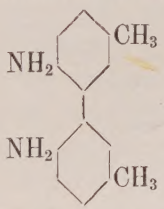
erhielten.

Ausser den zitierten Arbeiten von Petriew, Schultz, Gerber, Hobbs und Stolle liegen nur noch wenige wissenschaftliche Untersuchungen über das Ortho-Tolidin vor.

Guitermann[2]) erhielt es zuerst in ganz reinem Zustande, was aus seiner Angabe über den Schmelzpunkt ersichtlich ist. Michler und Sampaio[3]) stellten methyliertes Ortho-Tolidin dar. Schwefel enthaltende Derivate, wie Sulfosäuren, wurden vielfach beschrieben, z. B. von Bender und Schultz[4]), Griess und Duisberg[5]) und von anderen Forschern.

Zu diesen Verbindungen kommen ein Mononitro- und ein Monoamido-Ortho-Tolidin, welche in der vorliegenden Arbeit beschrieben werden.

Mehrere Isomere des Ortho-Tolidins sind bekannt. Das Para-Tolidin wurde von Melms[6]) aus Para-Hydrazotoluol durch Einleiten von schwefliger Säure erhalten. Goldschmidt[7]) stellte das Meta-Tolidin dar, indem er zu einer alkoholischen Lösung von Meta-Hydrazotoluol Schwefelsäure hinzufügte. Ein unsymmetrisches Tolidin bildet sich nach Schultz[8]) aus dem o-Toluol-azo-m-Toluol. Ein neues Isomeres folgender Konstitution:

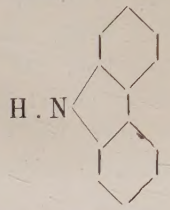



ist von mir dargestellt worden.

Wie ich später ausführen werde, gelang es mir, aus diesem Körper durch Ammoniakabspaltung ein Dimethyl-

[1]) E. Stolle, Ber. d. D. Chem. Ges. XXI, 1096.
[2]) Guitermann, Ber. d. D. Chem. Ges. XX, 2016.
[3]) Michler und Sampaio, Ber. d. D. Chem. Ges. XIV, 2167.
[4]) Bender und Schultz, Ber. d. D. Chem. Ges. XIX, 3234; Vergleiche Neale, Liebigs Annalen, 203, S. 73.
[5]) Griess und Duisberg, Ber. d. D. Chem. Ges. XXII, 2473.
[6]) Melms, Ber. d. D. Chem. Ges. III, 549.
[7]) Goldschmidt, Ber. d. D. Chem. Ges. XI, 1624.
[8]) Schultz, Ber. d. D. chem Ges. XVII, 469.

carbazol zu erhalten. Die Muttersubstanz dieser Verbindung, das Carbazol, pflegt in den Lehrbüchern auch unter den Diphenylabkömmlingen beschrieben zu werden; dasselbe kann nämlich als Di-Ortho-Diphenylimid angesehen werden, da es diese Konstitution besitzt:




Das Carbazol ist im Steinkohlentheer als Begleiter des Anthracens von Graebe und Glaser[1]) entdeckt worden und wird aus demselben für technische Zwecke gewonnen. Synthetisch kann es auf verschiedene Weisen dargestellt werden. Es entsteht z. B. beim Durchleiten der Dämpfe von Diphenylamin oder Anilin durch ein glühendes Rohr[2]). Löbisch und Schoop[3]) erhielten es aus Brucin und Strychnin.

Theoretisch wichtig ist seine von Goske[4]) aufgefundene Synthese aus Thiodiphenylamin durch Kochen mit Kupferpulver. Da dieses nämlich wegen seiner Bildung aus Brenzcatechin und o-Amidophenylmercaptan[5]) eine Ortho-Verbindung ist, so ergiebt sich daraus auch die Ortho-Stellung des Stickstoffes im Carbazol. Dieses wird bestätigt durch eine vor kurzem von Täuber[6]) aufgefundene Synthese des Carbazols aus Ortho-Diamidodiphenyl durch Ammoniakabspaltung.

Unter den Untersuchungen über das Carbazol ist besonders eine von Graebe in Gemeinschaft mit Behaghel und Knecht[7]) ausgeführte erwähnenswert. Im ersten Teil dieser Arbeit wird die Darstellung des Carbazols, im zweiten werden Alkylderivate dieses Körpers und des schon früher

---

[1]) Graebe und Glaser, Liebigs Annalen 163, S. 343 und Ber. d. D. Chem. Ges. V, 12. Vor diesen Forschern scheint es schon Fritsche aus dem Steinkohlentheer isoliert zu haben. (Journal für praktische Chemie 73, S. 286 und 101, S. 342.

[2]) Graebe Liebigs Annalen 167, S. 125 und 174, S. 180.

[3]) Löbisch und Schoop, Monatshefte für Chemie 7, S. 611.

[4]) Goske, Ber. d. D. Chem. Ges. XX, 232.

[5]) Bernthsen, Ber. d. D. Chem. Ges. XIX, 3255.

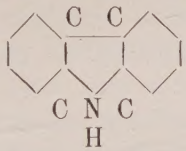
[6]) E. Täuber, Ber. d. D. Chem. Ges. XXIII, 3266 und XXIV, 197.

[7]) Liebigs Annalen 202, S. 19.

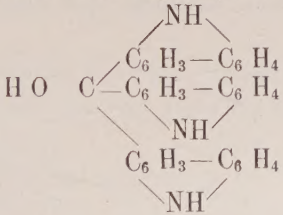
dargestellten Carbazolins[1]), von dem ich noch an anderer Stelle zu sprechen haben werde, ferner ein Tetranitrocarbazol und im dritten mehrere Chlorderivate beschrieben. Andere Tetranitroverbindungen sind von Ciamician und Silber[2]) erhalten worden. Diese Forscher versuchten auch, aber vergeblich, durch Behandeln von Acetylbromcarbazol mit Jodmethyl und Natrium zu einem Homologen des Carbazols zu gelangen, um dieses zu einer Carbazolsäure oxydieren zu können. Dabei trat nämlich die Methylgruppe an den Stickstoff anstatt an die Stelle des Broms.

Neuerdings sind noch Untersuchungen über Carbazolderivate von Mazzara[3]) in Aussicht gestellt worden.

Interessant ist ferner eine Arbeit von Hooker[4]), in welcher auf die überraschenden Analogieen des Carbazols mit dem Pyrrol hingewiesen wird. Da nämlich der Stickstoff, wie oben gezeigt worden ist, sich in Di-Ortho-Stellung befindet, so enthält das Carbazol einen Pyrrolring, wie aus folgender Konstitutionsformel ersichtlich ist:




Auf die in jener Arbeit beschriebenen Reaktionen des Carbazols werde ich später zurückkommen, ebenso auf das Carbazolblau[5]), welches durch Schmelzen von Carbazol mit Oxalsäure entsteht. Dieser Körper ist nach Bamberger und Müller[6]) in die Klasse der Triphenymethanfarbstoffe einzureihen, da er nach ihrer Meinung folgende Konstitution hat:




[1]) Graebe und Glaser, Liebigs Annalen 163, S. 352.
[2]) Ciamician und Silber, Gazz. chim. ital. 12, 272.
[3]) G. Mazzara, Ber. d. D. Chem. Ges. XXIV, 278.
[4]) Hooker, Ber. d D. Chem. Ges. XXI, 3299.
[5]) Suida, Ber. d. D. Chem Ges. XII, 1403.
[6]) Bamberger und Müller, Ber. d. D. Chem. Ges. XX, 1903.

Ein anderer Farbstoff, das Carbazolgelb[1]), welcher aus Diamidocarbazol durch Paarung mit Salicylsäure entsteht, wird von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in den Handel gebracht. Aber trotz seines Vorkommens im Steinkohlentheer wird schwerlich das Carbazol jemals die technische Bedeutung des Ortho-Tolidins erlangen.

Für diesen Körper war von entscheidender Bedeutung das Patent[2]), das die „Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation" nahm für ein „Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Kombination von Tetrazoditolyl mit $\alpha$ und $\beta$ Naphtylamin oder deren Mono- und Disulfosäuren." Der aus Tetrazoditolyl mit Naphthionsäure erhaltene Farbstoff ist nämlich viel weniger empfindlich gegen Säuren und bedeutend lichtechter als der entsprechende unter dem Namen Kongo bekannte rote Farbstoff aus Tetrazodiphenyl, der früher patentiert[3]) worden war. Die technische Bedeutung des Ortho-Tolidins wurde noch erheblich gesteigert durch die Auffindung der sogenannten gemischten Tetrazofarbstoffe. Diese entstehen, wenn man ein Molekül Tetrazodiphenylsalz oder Tetrazoditolylsalz mit einem Molekül eines Amins oder eines Phenols resp. einer Sulfosäure derselben kombiniert und das hierdurch erhaltene, noch eine unveränderte Diazogruppe enthaltende Produkt mit einem Molekül eines anderen Amins, Phenols oder einer Sulfosäure derselben in Reaktion bringt. Die so entstehenden Farbstoffe besitzen dieselbe Eigenschaft wie die symmetrischen, Baumwolle im alkalischen Bade ohne Beize zu färben. Diese Beobachtung ist deshalb von besonderem Wert, weil man mit Hülfe derselben Farbstoffe der verschiedensten Nuancen erhalten kann.

Der für vorliegende Arbeit in Betracht kommende Farbstoff ist das Benzopurpurin 4B folgender Zusammensetzung:

$$\begin{array}{l} C_6H_3\begin{cases}CH_3 & \\ N=N(\beta)C_{10}H_5\begin{cases}(\alpha)SO_3Na\\ (\alpha)NH_2\end{cases}\end{cases}\\ \quad | \\ C_6H_3\begin{cases}CH_3 & \\ N=N(\beta)C_{10}H_5\begin{cases}(\alpha)SO_3Na\\ (\alpha)NH_2\end{cases}\end{cases}\end{array}$$

[1]) D.R.P. 46438.
[2]) D.R.P. 35615.
[3]) P. Böttiger, D.R.P. 28753.
[4]) D.R.P. 39096.

Derselbe wurde von G. Schultz und unabhängig von ihm von C. Duisberg aus Tetrazoditolylchlorid und Naphtionsäure dargestellt[1]). Er färbt Baumwolle im Seifenbade rot und ist gegen Essigsäure ziemlich beständig.

Wie ich später zeigen werde, habe ich den entsprechenden Farbstoff aus Mononitrotetrazoditolylchlorid dargestellt. Dasselbe wurde erhalten aus dem Mononitro-Ortho-Tolidin, dessen Beschreibung zusammen mit der des entsprechenden Amins und ihrer Derivate den ersten Teil dieser Arbeit bildet.

Der zweite handelt über die Darstellung des Diamidodimethylcarbazols ausgehend vom Tolidin.

Im dritten Teil wird ein neues Isomeres des Tolidins und das Dimethylcarbazol, das erste dargestellte Homologe des Carbazols, beschrieben.

Daran schliesst sich, ursprünglich nicht zu dem Plan dieser Arbeit gehörend, ein Versuch, das Ortho-Tolidin in ein Ditolyldicyanid und eine Ditolyldicarbonsäure überzuführen, für welche es noch keine analogen Körper in der Ditolylreihe giebt.

---

[1]) D.R.P. 35615.

# Experimenteller Teil.

## I.

### Mononitro-Tolidin und seine Derivate.

Als Ausgangsmaterial für die in dieser Arbeit beschriebenen Körper diente mir käufliches Ortho-Tolidin aus der Fabrik A. Gerber in Basel. Dasselbe hatte nach einmaliger Umkristallisation aus Alkohol den erforderlichen Grad der Reinheit und schmolz bei 128° [1]). Aus der Mutterlauge konnte noch ziemlich reines Tolidinsulfat durch Zusatz von Schwefelsäure gewonnen werden.

Da weder ein Mononitro-, noch ein Monoamido-Ortho-Tolidin bis jetzt bekannt ist, wurde die Darstellung auf folgende Weise versucht.

#### Darstellung des Meta-Mononitro-Ortho-Tolidins.

Die Mononitroverbindung des Benzidins kann leicht und in guter Ausbeute durch Eintragen von Salpeter in die schwefelsaure Lösung dieser Base erhalten werden. Viel schwieriger gelingt die Darstellung des Mononitro-Tolidins nach dieser Methode. Es kann nämlich nicht vermieden werden, dass eine erhebliche Menge Dinitro-Tolidin entsteht und dass ein entsprechender Teil der Base unverändert bleibt. Ferner ist das Umkristallisieren des Mononitro-Tolidins mit sehr grossen Verlusten verknüpft, da selbst bei einem ziemlich hohen Grad der Reinheit ungefähr ein Viertel der Substanz in Lösung bleibt und nichts oder nur wenig aus der Mutterlauge wiedergewonnen werden kann. Die Ausbeute an reinem Mononitro-Tolidin, die anfangs nur wenige Prozente betrug, konnte nicht über 30 % des angewandten Tolidins gesteigert werden.

[1]) Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, 1886, S. 361.

Durch zahlreiche Versuche wurde festgestellt, dass die Grösse der Ausbeute besonders an folgende Bedingungen geknüpft ist:

1. Es ist zweckmässig, nicht mehr als 42,4 g (1/5 Molekül) Tolidin für eine Nitrierung zu verwenden.

2. Die Base muss in mindestens der zehn- bis fünfzehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure gelöst sein.

3. Es ist nötig, dass die Temperatur bei der Operation niedrig bleibt. Es wurde bei ungefähr 0° nitriert, da andererseits bei zu grosser Abkühlung sich das gelöste Tolidin wieder ausscheidet.

4. Sehr wesentlich ist, dass der Salpeter fein gepulvert ist und in sehr kleinen Portionen eingetragen wird.

Das Mononitro-Tolidin lässt sich daher am besten auf folgende Weise darstellen und reinigen:

42,4 g (1/5 Molekül) Tolidin (oder eine entsprechende Menge des aus der Mutterlauge erhaltenen Tolidinsulfates) werden in kleinen Portionen in die fünfzehnfache Menge reiner (destillierter) Schwefelsäure unter stetem Umrühren mit einer Turbine, welches während der ganzen Operation fortgesetzt wird, eingetragen, wobei die Temperatur ohne Gefahr bis 50° und höher steigen darf. Nach eingetretener Lösung wird auf ungefähr 0° abgekühlt und 20,2 g (1/5 Molekül) Kalisalpeter in kleinen Portionen eingetragen. Man wartet noch eine Stunde, bis die Flüssigkeit sich langsam erwärmend, die Zimmertemperatur angenommen hat und giesst dann die Lösung auf Eis oder in Wasser. Lässt man sie vor dem Verdünnen längere Zeit stehen, so wird infolge der schädlichen Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure die Ausbeute schlecht.

Das ausgeschiedene Sulfat wird nach dem Abfiltrieren der überschüssigen Schwefelsäure mit Wasser zu einem Brei angerührt, darauf mit viel Wasser versetzt, mit Natronlauge oder Ammoniak übersättigt und auf dem Wasserbade erhitzt. Es scheidet sich eine dunkelrote harzige Masse ab, die durch Auskochen mit Wasser von dem überschüssigen Alkali befreit wird.

Dieses Produkt wird zur Reinigung mit der für das angewandte Tolidin berechneten Menge stark verdünnter

Salzsäure (2 Moleküle auf 1 Molekül Tolidin) gekocht. Die so erhaltene Lösung wird mit sehr viel konzentrierter Salzsäure versetzt und erkalten gelassen. Das ausgeschiedene salzsaure Salz wird nach dem Abfiltrieren durch scharfes Trocknen von der anhaftenden Säure befreit. Kocht man jetzt mit viel Wasser, so dissociiert sich das bei der Nitrierung entstandene salzsaure Dinitro-Tolidin, während das Mononitro-Tolidin als salzsaures Salz in der Lösung bleibt, woraus es durch Übersättigen mit Ammoniak und Erwärmen auf dem Wasserbad abgeschieden wird.

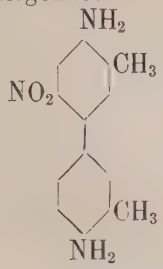
Bei dem Umkristallisieren des rohen Mononitro-Tolidins verfährt man am besten auf die Weise, dass man es zuerst nur mit soviel Alkohol kocht, dass ungefähr die Hälfte in Lösung geht. Wird die zurückbleibende Substanz für sich gelöst, so kristallisiert schon das erste Mal so reines Mononitro-Tolidin aus, dass es zur Darstellung anderer Verbindungen brauchbar ist. Der leichter lösliche Teil dagegen muss noch mehrere Male umkristallisiert werden. Dampft man die dabei erhaltenen Mutterlaugen ein oder versetzt man sie mit Wasser, so findet die Abscheidung eines Harzes statt, aus welchem weder durch Lösen in Salzsäure und partielle Fällung mit Ammoniak, noch durch andere versuchte Methoden reines Mononitro-Tolidin erhalten werden konnte. Dieses ist, wie schon erwähnt, eine der wesentlichsten Ursachen davon, dass die Ausbeute im günstigsten Falle nur 30 % beträgt.

### Eigenschaften des Meta-Mononitro-Ortho-Tolidins.

Bei der Anwendung von zwei Molekülen Salpeter anstatt von einem bei der Nitrierung des Tolidins erhält man, wie später gezeigt werden wird, ein Dinitro-Tolidin, welches Gerber schon auf einem anderen Wege erhalten und in seiner in der Einleitung[1]) erwähnten Inaugural-Dissertation beschrieben hat. Es ist in jener Arbeit bewiesen worden, dass bei diesem Körper sich die beiden Nitrogruppen in Metastellung zu den Amidogruppen und in Parastellung zu den Methylgruppen befinden. Infolge dessen ist auch für

[1]) Einleitung S. 6, Anmerkung 1.

das Mononitro-Tolidin diese Stellung der Nitrogruppen anzunehmen, wie überhaupt unter den beschriebenen Bedingungen die Substitution der Nitrogruppe in der Metastellung zur Amidogruppe zu erfolgen pflegt. Die Konstitution dieser Verbindung ist daher folgende:




Die Analyse gab das erwartete Resultat:

I. 0,2271 g Substanz gaben 0,5420 g $CO_2$ und 0,1205 g $H_2O$.

II. 0,1879 g Substanz gaben 26,9 ccm Stickstoff bei 756 mm Druck und 17°.

| | Berechnet: | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| | $C_{14}H_{15}N_3O_2$ | I. | II. |
| C | 65,37 | 65,09 | |
| H | 5,84 | 5,89 | |
| N | 16,34 | | 16,53 |

Das Mononitro-Tolidin kristallisiert in roten, der Chromsäure an Farbe ähnlichen Nadeln, welche bei 156° schmelzen, nachdem sie einige Grade tiefer zusammengesintert sind. In kaltem Alkohol ist es ziemlich schwer, in siedendem wesentlich leichter löslich, ebenso in Benzol. Aus kalt gesättigter alkoholischer Lösung ist es durch Wasser fällbar. In siedendem Wasser ist es spurenweis, in Äther etwas und in siedendem Eisessig leicht löslich, in Ligroïn unlöslich.

Das schwefelsaure Salz, welches nur schwach gelblich ist, löst sich äusserst schwer in heissem Wasser unter starker Gelbfärbung auf, welche von einer teilweisen Dissociation herrührt und welche durch Zusatz von Schwefelsäure wieder verschwindet. Es scheidet sich in mikroskopischen Blättchen bei Zusatz von Schwefelsäure zu einer heissen verdünnten Lösung des salzsauren Salzes ab. Letzteres ist ein weisses kristallinisches Pulver, das durch Wasser unter Gelbfärbung teilweise zersetzt wird. Es ist schwer löslich

in reinem Wasser, leicht löslich in schwach salzsaurem und wird durch viel Salzsäure wieder ausgefällt.

Zur weiteren Charakterisierung wurde das Mononitro-Tolidin in die entsprechende Acetyl- und Benzylidenverbindung übergeführt.

**Diacetyl-Mononitro-Ortho-Tolidin.**

3 g Mononitro-Tolidin wurden mit 15 g Eisessig zunächst 7 Stunden gekocht, und da beim Erkalten die ganze Masse erstarrt war, so wurden zur Vollendung der Reaktion noch 25 g Eisessig hinzugefügt und einige Stunden gekocht, wobei nicht mehr alles in Lösung ging. Nach dem Erkalten wurde der Kristallbrei abgesaugt, mit Eisessig gewaschen, in ungefähr 80 g siedendem Eisessig gelöst und die heisse Lösung mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Erkalten schied sich die Verbindung fast vollständig in feinen schwach gelblichen Nadeln ab, die bei 290° schmelzen.

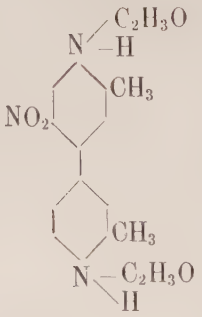
Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,2276 g Substanz gaben 0,5299 g $CO_2$ und 0,1135 g $H_2O$.

II. 0,2358 g Substanz gaben 25,7 ccm Stickstoff bei 22° und 769 mm Druck.

| Berechnet: | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| $C_{18}H_{19}N_3O_4$ | | I. | II. |
| C | 63,34 | 63,50 | |
| H | 5,57 | 5,54 | |
| N | 12,32 | | 12,50 |

Das Diacetyl-Mononitro-Tolidin ist in heissem Alkohol löslich, in Äther und Benzol sehr wenig löslich. Seine Konstitution ist sehr wahrscheinlich folgende:



**Dibenzyliden-Mononitro-Tolidin.**

Zu der Lösung von Mononitro-Tolidin in der acht- bis zehnfachen Menge Alkohol wird etwas mehr als die berechnete Menge Benzaldehyd (2 Moleküle auf ein Molekül Mononitro-Tolidin) zugegeben. Hat man darauf kurze Zeit auf dem Wasserbad erhitzt, so scheidet sich beim Erkalten bisweilen eine harzige Masse an den Wänden aus, während gleichzeitig gelbe Kristalle erscheinen. Bei vorsichtigem Erwärmen geht nur die harzige Masse in Lösung. Bei nochmaligem Abkühlen erscheinen ausschliesslich Kristalle. Sie werden durch Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Benzaldehyd in musivgoldähnlichen Blättchen erhalten, welche bei 147° schmelzen.

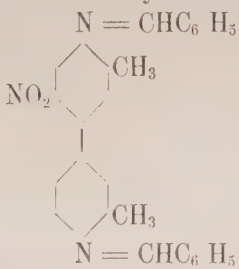
Die Stickstoffbestimmung gab folgende Zahlen:

0,1687 g Substanz gaben 14,7 ccm Stickstoff bei 19° und 760 mm Druck.

| Berechnet: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $C_{28}H_{23}N_3O_2$ | | |
| N | 9,70 | 10,01 |

Diese Verbindung ist in Petroleumäther fast, in Wasser vollkommen unlöslich, in Alkohol und Äther schwer, in Benzol selbst in der Kälte leicht löslich.

Die Konstitution des Dibenzyliden-Mononitro-Tolidins ist folgende:




**Mononitrodikresol.**

Zur Darstellung des Mononitrodikresols wurde ein Molekül Mononitro-Tolidin mit etwas mehr als 2 Molekülen Salzsäure und Wasser erwärmt. Die nach Bildung des salzsauren Salzes durch Eis abgekühlte Masse wurde durch langsames Zufliessenlassen einer wässrigen Lösung von zwei Molekülen Natriumnitrit diazotiert. Nach einiger Zeit war fast alles in Lösung gegangen. Wurde darauf die filtrierte Flüssigkeit auf dem Wasserbade zuerst gelinde erwärmt und

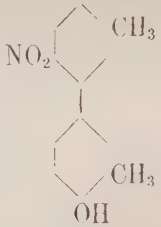
dann gekocht, so erhielt man eine harzige Masse, von der das schön kristallisierende Dikresol durch Auskochen mit Wasser getrennt wurde. Verfährt man auf diese Weise, so beträgt die Ausbeute nur wenige Prozent. Bedeutend grösser ist sie, wenn man die diazotierte und filtrierte Lösung stark mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert und darauf kocht. Die harzige Ausscheidung ist dann viel geringer. Aus der heissen wässerigen Lösung kristallisiert beim Erkalten das Mononitrodikresol in schönen goldgelben Nadeln aus, die öfters eine sichelförmige Gestalt haben. Das Rohprodukt kann leicht durch Umkristallisieren aus Wasser in reinem Zustand erhalten werden.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

0,1639 g Substanz gaben 0,0778 g $H_2O$ und 0,3877 g $CO_2$.

| | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| | $C_{14}\,H_{13}\,NO_4$ | |
| C | 64,86 | 64,51 |
| H | 5,02 | 5,27 |

Dieser Körper ist durch Ersatz der beiden Amidogruppen des Mononitro-Tolidins durch Hydroxyl entstanden und hat daher folgende Konstitution:




Das Mononitrodikresol schmilzt bei 187°. Es ist leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther und Eisessig, etwas schwerer in Benzol, wenig löslich in kaltem, wesentlich leichter in kochendem Wasser. Die wässrige Lösung wird durch Alkalien rot orange gefärbt.

**Reduktion des Mononitro-Tolidins.**

Zur Darstellung des Monoamido-Tolidins wurden 15 g Mononitro-Tolidin in 100 g 25 % Salzsäure eingetragen und darauf 25 g Zinn allmählich hinzugefügt. Die Reduktion muss gewöhnlich durch Erwärmen eingeleitet werden, doch darf andererseits sich durch die Reaktionswärme die Temperatur nicht zu sehr erhöhen. Ist alles Zinn eingetragen, so wird auf dem Wasserbade erwärmt und nach einiger Zeit

die Lösung mit heissem Wasser stark verdünnt. Darauf wird zuerst in der Wärme, dann bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach dem Abfiltrieren vom ausgeschiedenen Zinn wird die Flüssigkeit zur Entfernung der Salzsäure zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Durch Ammoniak wird das freie Monoamido-Tolidin als farblose harzige Masse abgeschieden. Es gelang aber nicht, es zu kristallisieren. Daher wurde versucht, es mittelst der Acetylverbindung in analysenreine Form zu bringen.

**Triacetyl-Monoamido-Tolidin.**

Das rohe Monoamido-Tolidin wurde mit der fünffachen Menge Eisessig 12 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Dann wurde der Eisessig zur Hälfte verjagt und erkalten gelassen. Die ausgeschiedene und abfiltrierte Kristallmasse wurde durch Waschen mit Eisessig und dann mit Alkohol fast farblos, und durch Umkristallisieren aus Alkohol wurden rein weisse Kristalle erhalten, deren Schmelzpunkt oberhalb 290° liegt.

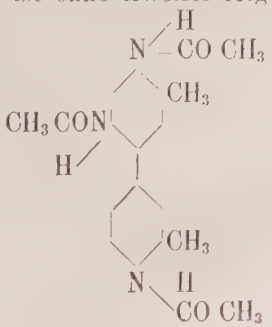
Die Analyse gab folgendes Resultat:

I. 0,1663 g Substanz gaben 0,1005 g $H_2O$ und 0,4134 g $CO_2$.

II. 0,1886 g Substanz gaben 20,5 ccm Stickstoff bei 20° und 756 mm Druck.

| Berechnet: | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| $C_{20}\ H_{23}\ N_3\ O_3$ | | I. | II. |
| C | 67,99 | 67,80 | |
| H | 6,51 | 6,72 | |
| N | 11,90 | | 12,37 |

Das Triacetyl-Monoamido-Tolidin ist in siedendem Alkohol unschwer löslich, in Äther und Benzol kaum löslich. Seine Konstitution ist ohne Zweifel folgende:



**Monoamido-Tolidin.**

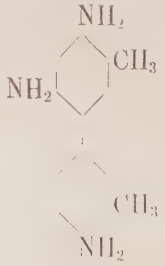
Das auf diese Weise rein erhaltene Triacetyl-Monoamido-Tolidin wurde zur Gewinnung des reinen Monoamido-Tolidins verseift, indem es mit 25 % Salzsäure gekocht wurde. Die durch Ammoniak abgeschiedene freie Base konnte nur so gereinigt werden, dass ihre Lösung in Benzol mit Ligroïn versetzt wurde, wodurch der grösste Teil als weisse Flocken wieder ausfiel. Die so erhaltene Base sintert bei 50° zusammen und geht bei weiterem Erhitzen allmählich unter Rotfärbung in den flüssigen Zustand über und ist bei 75° ziemlich dünnflüssig. Die hierauf begründete Vermutung, dass die Base hartnäckig etwas Benzol oder Ligroïn festhält, da andere Verunreinigungen durch die oben beschriebene Darstellungsweise ausgeschlossen sind, wurde durch die Analyse bestätigt:

I. 0,2053 g Substanz gaben 31,6 ccm Stickstoff bei 764 mm Druck und 20°.

II. 0,1312 g Substanz gaben 20,3 ccm Stickstoff bei 760 mm Druck und 21°.

| Berechnet: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| $C_{14}H_{17}N_3$ | I. | II. |
| N 18,5 | 17,70 | 17,62 |

Das salzsaure Salz ist in Wasser äusserst leicht löslich, kristallisiert aber durch langsames freiwilliges Eindunsten in sternförmig zusammengewachsenen Prismen aus Die freie Base konnte nicht analysenrein dargestellt werden, da sie nicht kristallisierte; sie ist überdies ziemlich luftempfindlich. In einer Flasche mit Glasstöpsel aufbewahrt, hatte sie sich nämlich nach einiger Zeit in eine dunkle harzige Masse verwandet. Über ihre Zusammensetzung giebt die Analyse ihrer Triacetylverbindung schon genügenden Aufschluss. Wegen ihrer Darstellung aus Meta-Mononitro-Tolidin ist die Konstitution folgende:



Die freie Base ist in Wasser sehr wenig, in Alkohol sehr leicht löslich und fast in jedem Verhältnis mit ihm mischbar. In Äther ist sie äusserst schwer löslich und fällt aus alkoholischer Lösung durch Äther in weissen Flocken und durch Wasser ölig aus.

Mit Natriumnitrit giebt die Lösung des salzsauren Salzes eine rotbraune Färbung (Vesuvinreaktion). Dagegen tritt mit Diazobenzolsulfosäure keine wesentliche Farbenreaktion ein, erst beim Hinzufügen von Natriumacetat entsteht ein hellgelber Niederschlag (wahrscheinlich eine Diazoamidoverbindung).

**Farbstoff aus Mononitro-Ortho-Tolidin.**

Aus diazotiertem Mononitro-Ortho-Tolidin wurde durch Kombination mit Naphthionsäure der Tetrazofarbstoff dargestellt und seine Färbekraft mit denen der entsprechenden Verbindungen des Metadinitro-Tolidins und des Tolidins selbst verglichen.

Zu diesem Zwecke wurden 5,14 g Mononitro-Tolidin mit 7 ccm 25 % Salzsäure und ungefähr 50 ccm Wasser erhitzt und nach Vollendung der Salzbildung durch Eis abgekühlt. Dann wurde nach dem Hinzufügen von noch 6 ccm Salzsäure durch langsames Zufliessenlassen einer wässrigen Lösung von 3 g Natriumnitrit diazotiert. Nach einiger Zeit wurde filtriert und die Flüssigkeit langsam und unter Umrühren zu einer abgekühlten Lösung von 13 g naphthionsaurem Natrium und 15 g kristallisierter Soda gegossen und einige Stunden stehen gelassen. Dann wurde durch Erhitzen zum Sieden der Farbstoff in Lösung gebracht und heiss filtriert. Um ihn analysenrein zu erhalten, kann man auf folgende Weise verfahren: die etwas konzentrierte Flüssigkeit wird nach dem Versetzen mit gesättigter Kochsalzlösung noch einmal aufgekocht und nach dem Erkalten der ausgeschiedene Farbstoff abfiltriert. Nach Wiederholung dieser Operation wird der Farbstoff in Wasser gelöst, durch überschüssige Salzsäure gefällt, abfiltriert und zur Entfernung der letzten Spuren Kochsalz mit Wasser ausgekocht. Für die Analyse wurde er erst auf Thon und dann bei 100° getrocknet.

Die Schwefelbestimmung gab folgendes Resultat:
0,3746 g Substanz gaben 0,2427 g Bariumsulfat.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_{34} H_{27} N_7 O_8 S_2$ | |
| S 8,83 | 8,89 |

Die Konstitution dieser Verbindung ist folgende:

$$C_6 H_2 \begin{cases} NO_2 \\ CH_3 \\ N = N(\beta)C_{10} H_5 \end{cases} \begin{cases} (\alpha)SO_3 H \\ (\alpha)NH_2 \end{cases}$$

$$C_6 H_3 \begin{cases} CH_3 \\ N = N(\beta)C_{10} H_5 \end{cases} \begin{cases} (\alpha)SO_3 H \\ (\alpha)NH_2 \end{cases}$$

Auf dieselbe Weise, wie es hier für das Mononitro-Tolidin beschrieben worden ist, wurden die entsprechenden Farbstoffe des Tolidins und des Meta-Dinitro-Tolidins erhalten und mit ihnen vergleichende Färbeversuche angestellt. Es wurden je 0,1 g Farbstoff in 200 ccm Wasser und 5 ccm Sodalösung gelöst und mit je 2 g Baumwollenstoff $^3/_4$ Stunde lang gekocht. Dann wurde das Zeug so oft mit etwas Soda enthaltendem Wasser ausgekocht, bis die Flüssigkeit farblos blieb. Die auf diese Weise durch die Verbindung des Mononitro-Tolidins erzielte Färbung war ein blaustichiges Rot, dessen Affinität zur Baumwollfaser nur wenig geringer ist als diejenige des Tolidin-Farbstoffes bei gleicher Empfindlichkeit gegen Säuren.

---

## II.

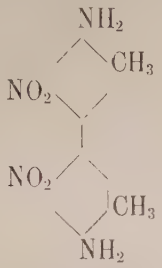
## Diamidodimethylcarbazol und seine Derivate.

### Darstellung von Meta-Dinitro-Ortho-Tolidin.

Wendet man bei der oben beschriebenen Nitrierungsmethode von o-Tolidin zwei Moleküle Salpeter an, so erhält man ein Dinitro-Tolidin, welches mit dem von Gerber[1])

[1]) Vergl. Einleitung S. 6, Anmerkung 1.

beschriebenen Meta-Dinitro-Tolidin identisch ist und für welches Gerber folgende Konstitution bewiesen hat:



Dasselbe wurde durch Reduktion in das Diamido-ortho-Tolidin übergeführt. Dieses gab durch Abspaltung von Ammoniak Diamidodimethylcarbazol, aus welchem durch Eliminirung der Amidogruppen Dimethylcarbazol erhalten wurde.

Von Gerber ist das Meta-Dinitro-Todilin durch Eintropfen eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure in eine Lösung des Ortho-Tolidins dargestellt worden. Die Reinigung, die direkt sehr mühsam war, wurde vermittelst der Acetylverbindung ausgeführt.

Folgende Methode gestattet, grössere Mengen Dinitro-Tolidins leicht in ziemlich reinem Zustande zu erhalten.

31,8 g Ortho-Tolidin werden in der zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure gelöst, wobei die Temperatur bis auf 50° und darüber steigen darf. Darauf werden bei 10° bis 15° 30,3 g Kalisalpeter allmählich unter Umrühren eingetragen und noch eine Stunde nachgerührt. Die Reaktionsmasse wird in viel kaltes Wasser gegossen und das abgeschiedene und abfiltrierte Dinitro-Tolidinsulfat wird in der Wärme durch überschüssiges Ammoniak oder Soda zersetzt. Die freie Base wird mit etwas Alkohol aufgekocht in welchem beim Erkalten die entstandenen Nebenprodukte grösstenteils in Lösung bleiben, und abfiltriert. Auf diese Weise kann man aus 31,8 g Ortho-Tolidin ungefähr 44 g ziemlich reines Dinitro-Tolidin erhalten.

Durch Reduktion wurde aus diesem Meta-Dinitro-Tolidin das

**Meta-Diamido-Tolidin**

erhalten.

60 g Dinitro-Tolidin wurden mit 540 g 25 % Salzsäure versetzt und dazu innerhalb zwei Stunden 150 g Zinn in

kleinen Portionen eingetragen. Durch Abkühlen wurde eine zu grosse Erwärmung der Flüssigkeit verhindert. Nachdem alles Zinn eingetragen war, wurde einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, heisses Wasser hinzugefügt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die vom ausgefällten Zinn abfiltrierte Flüssigkeit wurde stark konzentriert. Schon in der Wärme, mehr noch beim Erkalten, schied sich dann das salzsaure Salz kristallinisch aus und konnte durch Auswaschen mit 25 % Salzsäure fast rein weiss erhalten werden. Das gelöste Diamido-Tolidin kann durch Eindampfen der Mutterlauge grösstenteils gewonnen werden. Durch Umkristallisieren des salzsauren Salzes aus Salzsäure enthaltendem Wasser wurde dasselbe rein weiss erhalten; die Lösung bleibt etwas braun gefärbt. Durch Fällen mit Ammoniak erhält man die freie Base, die aus Toluol umkristallisiert und analysiert wurde.

0,1940 g Substanz gaben bei 38,8 ccm Stickstoff bei 19° und 764 mm Druck.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_{14} H_{18} N_4$ | |
| N 23,14 | 23,11 |

Das Diamido-Tolidin, das bei 173° schmilzt, ist in Alkohol und Anilin leicht löslich, in Äther, Ligroïn, Benzol und Toluol schwer löslich. Da es schon von Gerber, allerdings nur in Lösung, erhalten worden ist, so will ich es nicht näher beschreiben, sondern nur noch erwähnen, dass das salzsaure Salz mit salpetriger Säure eine braunrote Färbung giebt, während durch Versetzen von Diazobenzolchlorid Gerber keinen Chrysoïdinfarbstoff erhielt, was ich auch bestätigen kann.

### Diamidodimethylcarbazol.

Die Umwandlung des Meta-Diamido-Ortho-Tolidins in Diamidodimethylcarbazol führt man am besten so aus, dass man das salzsaure Salz mit der drei- bis vierfachen Menge 20prozentiger Salzsäure im Rohr 15 Stunden lang auf 190° bis 200° erhitzt. Den erhaltenen Rohrinhalt saugt man ab, wobei das rohe salzsaure Diamidodimethylcarbozol fast ohne Verlust als grau gefärbter Kristallbrei auf dem Filter zurück-

bleibt. Um es rein zu erhalten, behandelt man die wässerige Lösung mit etwas Zinnchlorür und Schwefelwasserstoff, konzentriert das Filtrat vom Schwefelzinn durch rasches Einkochen im Kolben (damit die Luft möglichst ausgeschlossen werde) und fällt heiss mit starker Salzsäure. War die Menge des angewandten Zinnsalzes nicht zu gering, so ist das beim Erkalten in Nadeln auskrystallisierende salzsaure Diamidodimethylcarbazol rein weiss, andernfalls muss der Reinigungsprozess wiederholt werden.

Die Ausbeute an reinem salzsauren Salz beträgt 75 % der Theorie.

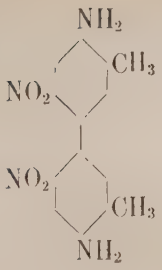
Durch Schwefelsäure wird nur aus einer zimlich konzentrierten wässerigen Lösung des salzsauren Salzes das Sulfat gefällt, dagegen erhält man aus verdünnter neutraler Lösung durch schwefelsaures Natrium das schwefelsaure Diamidodimethylcarbazol in farblosen Nadeln, die bei langsamer Ausscheidung aus der heissen Lösung leicht $^1/_2$ cm Länge erreichen. Dieselben sind sehr hygroskopisch und färben sich beim Trocknen. Bei wiederholter Analyse wurde zu wenig Schwefelsäure gefunden.

Die Base wird durch Fällung einer heissen sehr verdünnten Lösung des salzsauren Salzes in weissen mikroskopischen Nädelchen erhalten. Sie ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in der Kälte in Alkohol, Benzol, Toluol und Äther, etwas leichter in den siedenden Solventien. Aus Alhohol kann man sie in farblosen Nädelchen krystallisiert erhalten. Beim Erhitzen im Capillarrohr schwärzt sich die so gereinigte Verbindung von 260° an, um bei 271° zu einer dunklen Masse zu schmelzen.

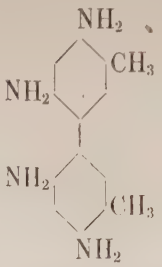
Die Base sowohl wie auch ihre Salze sind im feuchten Zustande ein wenig luftempfindlich, namentlich die Base nimmt dann sehr bald auf der Oberfläche eine blaugrüne Färbung an.

Die Konstitution des Diamidodimethylcarbazols ergiebt sich aus seiner Synthese, die durch folgende Formelgleichung veranschaulicht wird:

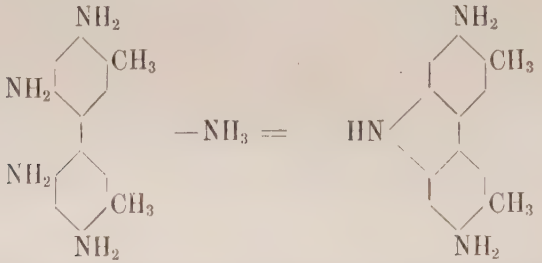
Aus Meta-Dinitro-Tolidin, für welches Gerber folgende Konstitution bewiesen hat:



wird durch Reduktion Meta-Diamido-Tolidin erhalten:



Dasselbe giebt durch Ammoniakabspaltung Diamidodimethylcarbazol.



Die Analyse des Diamidodimethylcarbazols gab folgendes Resultat:

I. 0,2130 g Substanz gaben 0,1361 g $H_2O$ und 0,5873 g $CO_2$.

II. 0,2165 g Substanz gaben 35,2 ccm Stickstoff bei 769 mm Druck und 22°.

| Berechnet: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| $C_{14}H_{13}N_3$ | I. | II. |
| H 6,67 | 7,10 | |
| C 74,66 | 75,20 | |
| N 18,67 | | 18,64 |

Die für Kohlenstoff gefundene Zahl ist um 0,54 % zu hoch; auch die noch zwei mal aus Alkohol umkristallisierte Substanz ergab kein besseres Resultat. Dieselbe grosse Differenz zeigen viele Analysen, die bewährte Forscher von

solchen Körpern gemacht haben, welche viel Stickstoff, aber keinen Sauerstoff enthalten. Die Ursache hiervon liegt wohl in der Unmöglichkeit, in diesen Fällen trotz der grössten Sorgfalt die Stickstoffoxyde vollständig zu reduzieren; denn wurde anstatt Chlorcalcium Schwefelsäure zum Auffangen des bei der Verbrennung gebildeten Wassers angewandt, so wurde zu viel Wasserstoff, aber gut stimmende Zahlen für Kohlenstoff erhalten.

Die Acetylprodukte dieser Substanze bereiten keine Schwierigkeiten bei der Verbrennung; deshalb wurde die Acetylverbindung des Diamidodimethylcarbazols dargestellt.

**Diacetyl-Diamido-Dimethylcarbazol.**

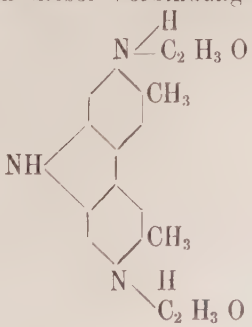
Durch sechs- bis achtstündiges Kochen des Diamido-Dimethylcarbazols mit der fünf- bis zehnfachen Menge Eisessig wurde die Diacetylverbindung erhalten. Dieselbe scheidet sich schon aus dem siedenden Eisessig teilweise kristallinisch aus; durch Eingiessen in Wasser wird seine Abscheidung vervollständigt. Das Rohprodukt ist etwas rötlich gefärbt; durch Umkristallisieren aus viel siedendem Eisessig unter Anwendung von Tierkohle wird es in farblosen kleinen Nädelchen erhalten, deren Schmelzpunkt über 300° liegt.

Die Analyse dieser Verbindung gab folgendes Resultat:
0,1525 g Substanz gaben 0,0895 g $H_2O$ und 0,3901 g $CO_2$.

| | Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|---|
| | $C_{18}\ H_{19}\ N_3\ O_2$ | |
| C | 69,90 | 69,76 |
| H | 6,15 | 6,52 |

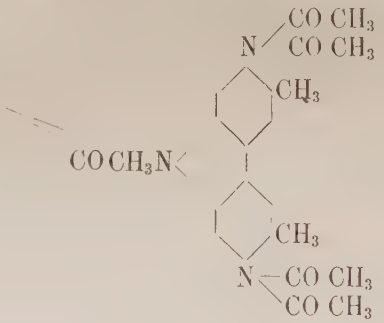
Das Diacetyl-Diamido-Dimethylcarbazol ist selbst in kochendem Alkohol ziemlich schwer löslich, in Äther und Petroleumäther ist es schwer, in kochendem Eisessig ziemlich leicht löslich.

Die Konstitution dieser Verbindung ist zweifellos diese:

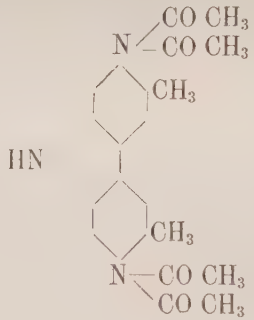


**Tetracetyldiamidodimethylcarbazol.**

Durch Erhitzen des gewöhnlichen Carbazols mit Essigsäureanhydrid erhält man seine Acetylverbindung. Es war daher zu erwarten, dass unter denselben Bedingungen aus dem Diacetyldiamidodimethylcarbazol ein Pentacetyldiamidodimethylcarbazol folgender Konstitution entstehen würde:



Dieses ist aber nicht der Fall. Der Versuch ergiebt, dass beim Acetylieren unter denselben Bedingungen, unter denen das Acetylcarbazol entsteht, aus dem Diacetyldiamidodimethylcarbazol nur ein Tetracetyldiamidodimethylcarbazol gebildet wird, das folgende Konstitution haben dürfte:



(Nicht unmöglich, wenn auch sehr unwahrscheinlich ist es, dass deshalb bei diesem Carbazol keine Acetylgruppe an das mit beiden Benzolringen verkettete Stickstoffatom tritt, weil eine Methylgruppe an dasselbe gewandert ist. Ein ähnlicher Fall ist schon bekannt: Vergl. Einleitung S. 9.)

Das Tetracetyldiamidodimethylcarbazol wurde auf folgende Weise dargestellt:

Diacetyldiamidodimethylcarbazol wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 10 Stunden im Rohr auf 220°—240°

erhitzt. Darauf wurde der Rohrinhalt in viel Wasser gegossen und die schwarze erstarrte Masse abfiltriert. Dieselbe wurde durch wiederholtes Umkristallisiren aus verdünntem Alkohol unter Anwendung von Tierkohle gereinigt. Man erhält so das Tetracetyldiamidodimethylcarbazol in farblosen Nadeln, die bei 205° schmelzen.

Die Analysen gaben folgende Zahlen: (der Kohlenstoffgehalt der vierfach acetylierten unterscheidet sich von dem der fünffach acetylierten Verbindung noch nicht um 1 %)

I. 0,1703 g Substanz gaben 16,7 ccm Stickstoff bei 22° und 760 mm Druck.

II. 0,2122 g Substanz gaben 20,0 ccm Stickstoff bei 24° und 760 mm Druck.

| Berechnet: | Gefunden: | |
|---|---|---|
| $C_{22} H_{23} N_3 O_4$ | I. | II. |
| N 10,68 | 11,11 | 10,57 |

Die für die Analysen verwandten Substanzen rührten von zwei verschiedenen Darstellungen her. Ein Pentacetyldiamidodimethylcarbazol würde 9.66 % Stickstoff verlangen.

Es sei noch erwähnt, dass nach Gerber das Tetracetyl-Ortho-Tolidin schon bei 160° – 170° leicht entsteht, während Gräbe zur Darstellung des Acetylcarbazols bedeutend höher, nämlich auf 220° – 240° erhitzen musste.

Das vierfach acetylierte Diamidodimethylcarbazol unterscheidet sich von dem zweifach acetylierten ausser durch den Schmelzpunkt dadurch, dass es in den verschiedenen Solventien merklich leichter löslich ist. Es ist ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol, Eisessig, Benzol und Cumol, schwerer in der Kälte und in Äther.

Sowohl das vierfach und das zweifach acetylierte Diamidodimethylcarbazol, als auch die freie Base selbst lösen sich in etwas Salpetersäure enthaltender Schwefelsäure mit brauner Farbe, deren Intensität mit Anzahl der Acetylgruppen abnimmt.

Es ist ferner der Versuch gemacht worden, das Diamidodimethylcarbazol durch Kochen mit Jodalkyl zu alkylieren. Der entstandene Körper war in noch weit höherem Grade luftempfindlich als das Ausgangsprodukt und konnte aus diesem Grunde nicht rein dargestellt werden. Ausser-

dem wurde eine Nitrosoverbindung durch Eintragen von Kaliumnitrit in die Eisessiglösung der Diacetylverbindung dargestellt, doch konnte das erhaltene Produkt nicht umkristallisiert werden, da es in den verschiedenen Lösungsmitteln unlöslich oder in der Kälte fast ebenso löslich wie in der Wärme war und dazu sich leicht zersetzte. Es wurde daher nicht weiter untersucht.

---

## III.

## Das Dimethylcarbazol und seine Derivate.

Vom Ortho-Tolidin ausgehend, wurde das Dimethylcarbazol auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt, erstens durch Eliminierung der Amidogruppen des Diamidodimethylcarbazols, zweitens durch Erhitzen des Ortho-Diamidoditolyls mit Salzsäure.

Zur Darstellung des Dimethylcarbazols aus dem Diamidodimethylcarbazols wurde so verfahren:

6 g salzsaures Diamidodimethylcarbazol wurden mit 200 ccm absolutem Alkohol übergossen und durch Zusatz von 10 g Schwefelsäure unter Erwärmen in Lösung gebracht. In die sodann mit Eis gekühlte Lösung wurde überschüssiges Äthylnitrit eingeleitet. Dabei entstand ein dicker olivfarbiger Niederschlag. Durch Erwärmen der Masse auf dem Wasserbade ging dieser unter Stickstoff-Entwickelung allmählich in Lösung, nur eine kleine Menge einer schwarzen Substanz blieb ungelöst. Von der letzteren wurde abfiltriert und das Filtrat mit Wasser gefällt. Es fiel eine graue amorphe Substanz aus, die abgesaugt und getrocknet wurde. Sodann wurde sie mit siedendem Benzol extrahiert, wobei nur etwa die Hälfte in Lösung ging. Aus der konzentrierten Lösung kristallisierten wenig gefärbte Blättchen, die nach mehrmaligem Umkristallisieren rein weiss waren und den-

selben Schmelzpunkt 219° besassen wie das auf die andere unten beschriebene Weise dargestellte Dimethylcarbazol.

Leichter kann man eine grössere Menge Dimethylcarbazol, vom Ortho-Diamidoditolyl ausgehend, darstellen. Schwierigkeiten bereitet dabei nur die Darstellung einer grösseren Menge Ortho-Dinitroditolyls. Dasselbe wurde zuerst nach der von Gerber[1]) angegebenen Methode erhalten:

35 g Meta-Dinitro-Tolidin, das nach der oben von mir beschriebenen Weise dargestellt wurde, wurden in 1000 g absolutem Alkohol in der Siedhitze aufgelöst und mit einem Gemisch, bestehend aus 120 g konzentrierter Schwefelsäure und 120 g absolutem Alkohol, versetzt. Nach dem Abkühlen und Sättigen mit Äthylnitrit wurde mehrere Stunden auf 20° bis 25° erwärmt und dann längere Zeit am Rückflusskühler gekocht. Darauf wurden drei Viertel des Alkohols abdestilliert und die Lösung in viel Wasser gegossen. Aus dem ausgeschiedenen Produkt wurden phenolartige Körper durch Ammoniak entfernt. Der Rückstand wurde einmal aus Petroleum und einmal aus Eisessig umkristallisiert. Das so gereinigte Produkt wurde zur Darstellung des Ortho-Diamidoditolyls verwendet.

Die Ausbeute an Dinitroditolyl ist von Gerber nicht angegeben worden. Da nur wenig von dieser Verbindung auf die beschriebene Weise erhalten werden konnte, ausserdem diese Darstellungsweise sehr viel Zeit erfordert und das Arbeiten mit einer grösseren Menge als 35 g Dinitro-Tolidin nicht gut gestattet, wurde so verfahren:

135 g Meta-Dinitro-Ortho-Tolidin werden fein gepulvert und mit etwas absolutem Alkohol und etwas mehr als zwei Molekülen konzentrierter Schwefelsäure verrieben. Darauf wurde die Masse mit 2000 g absolutem Alkohol versetzt, auf ungefähr 10° abgekühlt und mit etwas mehr als zwei Molekülen Amylnitrit gemischt. Dann wurde sehr langsam erwärmt, um eine zu stürmische Gasentwickelung zu verhindern. Nachdem alles in Lösung gegangen war und der Alkohol einige Stunden gekocht hatte, wurde die Flüssigkeit in viel Wasser gegossen. Die ausgeschiedene Masse wurde durch kochendes Petroleum ausgezogen, das ausgeschiedene

[1]) Vergl. Einleitung S. 6, Anmerkung 1.

Dinitroditolyl noch einmal aus Eisessig umkristallisiert und dieses dann zur Darstellung des bis jetzt noch unbekannten Ortho-Diamidoditolyls reduziert.

**Diortho-Diamidoditolyl**

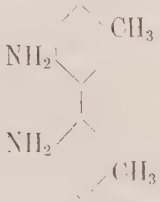
Das Dinitroditolyl wurde mit etwas mehr als vierzehn Molekülen konzentrierter Salzsäure versetzt und drei Moleküle Zinn allmählich in die erwärmte Flüssigkeit eingetragen. Da sich das Dinitroditolyl in der Salzsäure nicht löste, war es für die Reduktion nötig, Alkohol hinzuzufügen.

Nachdem alles Zinn eingetragen worden war, wurde noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die vom Schwefelzinn abfiltrierte und stark konzentrierte Flüssigkeit wurde mit rauchender Salzsäure versetzt. Nachdem das ausgeschiedene salzsaure Orthodiamidoditolyl durch Umkristallisieren aus Salzsäure enthaltendem Wasser gereinigt worden war, wurde die Base aus ihm durch Ammoniak abgeschieden, aus Alkohol umkristallisiert und analysiert.

0,1643 g Substanz gaben 18,8 ccm Stickstoff bei 761 mm und 20°.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_{14}H_{16}N_2$ | |
| N 13,21 | 13,11 |

Aus seiner Synthese ergiebt sich, dass dieser Körper das Orthodiamidoditolyl folgender Konstitution ist:




Es ist ein neues Isomeres des Ortho-Tolidins und unterscheidet sich von demselben durch die Stellung der beiden Amidogruppen.

Das Ortho-Diamidoditolyl kristallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln, die eine Länge von einem Centimeter erreichen und bei 83° schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroleumäther und Benzol. Sein schwefel-

saures und salpetersaures Salz lösen sich leicht in Wasser, ebenso sein salzsaures, welches in konzentrierter Salzsäure wenig löslich ist.

Aus dem Ortho-Diamidoditolyl wurde das Dimethylcarbazol dargestellt.

### Dimethylcarbazol.

Das Ortho-Diamidoditolyl wurde mit der drei- bis vierfachen Menge 18% Salzsäure im Rohr 20 Stunden auf 220° bis 240° erhitzt. Das Dimethylcarbazol war als kristallinisch erstarrte dunkle Masse in der Salzsäure ausgeschieden; es wurde wiederholt aus Benzol umkristallisiert.

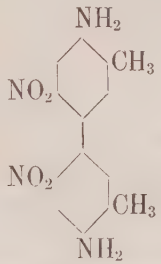
Die Analyse gab folgendes Resultat:

0,1425 g Substanz gaben 0,0900 g $H_2O$ und 0,4502 g $CO_2$.

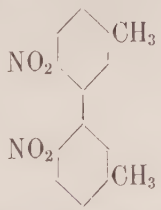
| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_{14}H_{13}N$ | |
| C 86,15 | 86,16 |
| H 6,67 | 7,02 |

Die Konstitution des Dimethylcarbazols ergiebt sich aus seiner Synthese, die auf folgende Weise veranschaulicht wird:

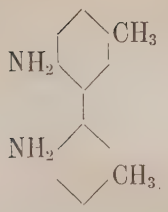
Aus m-m-Dinitro-Ortho-Tolidin, dessen Konstitution bewiesen ist,



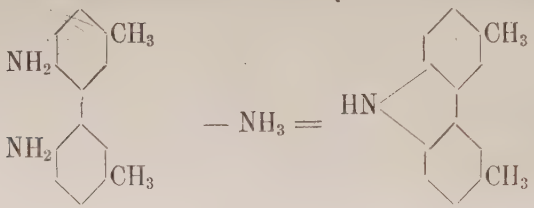
wurde durch Elimination der beiden Amidogruppen das Ortho-Dinitroditolyl erhalten.



welches durch Reduktion in das o-Diamidoditolyl übergeht:



und aus diesem bildet sich endlich durch Ammoniakabspaltung das Dimethylcarbazol, dessen Konstitution durch diese Synthese und durch die oben beschriebene festgestellt ist:



Das Aussehen, die Löslichkeitsverhältnisse, seine Kristallisations- und Sublimationsfähigkeit sind fast genau dieselben, wie die des Carbazols; auch eine in rotbraunen Nadeln kristallisierende Pikrinsäureverbindung bildet das neue Carbazol. Während nun diese um 10° höher schmilzt, als diejenige des Carbazols, nämlich bei 192°, besitzt das daraus regenerierte, aus Benzol umkristallisierte und mehrfach sublimierte Dimethylcarbazol einen um 19° niedrigeren Schmelzpunkt als das niedere Homologe, es schmilzt scharf und konstant bei 219°.

Das Dimethylcarbazol löst sich in kaltem Alkohol, Benzol und Toluol leicht, in den kalten Solventien erheblich schwerer. In Äther und Schwefelkohlenstoff ist es ziemlich leicht, in Petroleumäther schwer löslich. Es kristallisirt aus Benzol in Nadeln aus Alkohol in feinen flachen Prismen.

In den Reaktionen zeigen das gewöhnliche Carbazol und das Dimethylcarbazol einige Unterschiede. Während eine Lösung von Carbazol in konzentrierter Schwefelsäure durch salpetrige Säure schon in der Kälte stark grünblau gefärbt wird, nimmt die kalte schwefelsaure Lösung des Dimethylcarbazols dabei zunächst nur eine schwach bräunlich gelbe Färbung an, die erst nach längerer Zeit oder beim Erwärmen in ein trübes Blau übergeht. Ein ähnlicher Unterschied zeigt sich bei Zusatz von Chromsäure zur schwefelsauren

Lösung der beiden Verbindungen, Carbazol wird tiefblau gefärbt. Dimethylcarbazol nimmt auch beim Erwärmen nur eine undeutliche braune Färbung an.

Ferner tritt beim Erhitzen kleiner Mengen Dimethylcarbazol und Oxalsäure im offenen Gefässe keine charakteristische Färbung auf, während Carbazol unter diesen Bedingungen einen blauen Farbstoff liefert. Diese Beobachtung steht vollkommen im Einklange mit den Anschauungen von Bamberger und Müller über die Konstitution des Carbazolblaus[1]), wonach dieses als ein Triphenylmethanabkömmling zu betrachten ist, denn im Dimethylcarbazol sind beide Parastellungen zur Imidgruppe durch Methyle besetzt.

Wie in der Einleitung[2]) erwähnt, hat Hooker festgestellt, dass Pyrrol und Carbazol bei mehreren Reaktionen das gleiche Verhalten zeigen. Diese Versuche, mit dem Dimethylcarbazol angestellt, führten zu folgendem Ergebnis:

1. Ein in eine heisse alkoholische Lösung von Dimethylcarbazol getauchter Fichtenspan wird durch Salzsäuredämpfe rot gefärbt. Das Verhalten stimmt also bei dieser Reaktion mit dem des gewöhnlichen Carbazols überein.

2. In Eisessig mit Benzochinon gelöst, giebt Dimethylcarbazol beim Schütteln mit einer Spur konzentrierter Schwefelsäure eine tief indigoblaue Färbung und beim Zusatz von Wasser fallen blaue Flocken aus, die sich in Äther mit violetter Farbe lösen, während das gewöhnliche Carbazol erst eine carminrote Lösung und dann eine rotbraune Fällung giebt, die sich in Äther mit zwiebelroter Farbe löst.

3. Fügt man zu Carbazol und Isatin konzentrierte Schwefelsäure, so entsteht eine intensiv blaue Färbung, beim Dimethylcarbazol tritt dieselbe Reaktion nur etwas langsamer ein.

### Acethyldimethylcarbazol.

Dimethylcarbazol wird 16 Stunden lang mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 230° erhitzt. Der wenig gefärbte Rohrinhalt wird mit Eisessig ausgespült und mit Wasser in der Wärme digeriert, bis nur noch eine Spur

[1]) Vergl. Einleitung S. 9.
[2]) Vergl. Einleitung S. 9.

von einer dunklen Substanz ungelöst bleibt, die abfiltriert wird. Die beim Erkalten sich ausscheidende Acetylverbindung wird aus Alkohol umkristallisiert.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

0,2150 g Substanz gaben 0,1331 g $H_2O$ und 0,6384 g $CO_2$.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_{16}H_{15}NO$ | |
| H 6,33 | 6,88 |
| C 81,01 | 80,98 |

Das Acetylcarbazol schmilzt bei 129°. Es ist in heissem Eisessig und Alkohol löslich, in Wasser unlöslich. Mit Salpetersäure enthaltender Schwefelsäure giebt es eine schwache Gelbfärbung, welche wahrscheinlich durch eine partielle Verseifung hervorgerufen wird.

Um ein Homologes des Carbazolins[1]) zu erhalten, wurde das Dimethylcarbazol mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor 14 Stunden im Rohr auf 230° erhitzt. Als Reaktionsprodukt wurden zwei Körper erhalten, von denen der eine ölig und indifferent, der andere eine in Salzsäure lösliche basische Verbindung war, die aus der salzsauren Lösung durch Alkali in amorphen Flocken von niedrigem Schmelzpunkt gefällt wurde, und die einen narkotischen Geruch besass. Aus Mangel an Material wurden diese Körper nicht näher untersucht.

### Nitrosodimethylcarbazol.

Um das Dimethylcarbazol zu nitrosieren, wurde es nach einer von Zeidler[2]) für die Darstellung des gewöhnlichen Nitrosocarbazols angegebenen Methode behandelt.

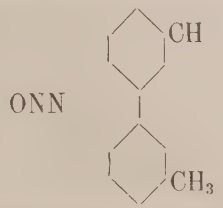
Das Dimethylecarbazol wurde mit der dreissigfachen Menge 30 % Essigsäure auf 70°—80° erhitzt. Dann wurde allmählich die dreifache Menge Kaliumnitrit eingetragen und gekocht, bis die suspendierte Masse geschmolzen war. Nach dem Erkalten wurde filtriert und das Nitrosodimethylcarbazol zuerst einmal aus Schwefelkohlenstoff und dann aus Alkohol bis zum konstanten Schmelzpunkt, welcher bei 106°

[1]) Vergl. Einleitung S. 9, Anmerkung 1.
[2]) Liebigs Annalen 191, S 306.

liegt, umkristallisiert. Das gewöhnliche Nitrosocarbazol schmilzt bei 82°.

Wegen Mangel an Material und da die Analyse des Nitrosocarbazols Schwierigkeiten bereitet hat, wurde das Nitrosodimethylcarbazol nicht analysiert.

Bildungsweise und Eigenschaften schliessen aber jeden Zweifel aus, dass seine Konstitution diese ist:




Das Nitrosodimethylcarbazol kristallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln, welche der Pikrinsäure an Farbe sehr ähnlich sind. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

---

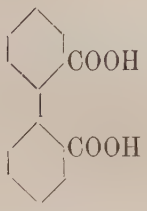
## IV.

## Ditolyldicyanid und Ditolyldicarbonsäure.

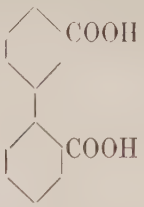
Durch Oxydation des Diacetyldiamidodimethylcarbazols mit Kaliumpermanganat wurde zwar eine Säure gebildet, aber nicht in genügender Menge, um sie analysieren zu können. Auch erschienen mir Oxydationsversuche mit jenem oder mit anderen hier beschriebenen Körpern nicht dienlich zu sein, da ich auf diese Weise voraussichtlich noch unbekannte Derivate der m-m-Diphenyldicarbonsäure erhalten und deshalb durch diese Operation keinen Konstitutionsbeweis hätte führen können. Es ist nämlich nur eine einzige Diphenyldicarbonsäure genauer untersucht und zwar die verhältnismässig leicht zugängliche Diphensäure[1]), welche

[1]) Fittig u. Ostermayer, Liebigs Annalen 166 S. 367 u. viele andre Forscher.

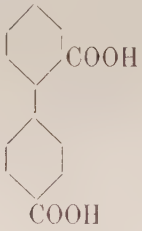
durch Oxydation von Phenanthren oder von Phenanthrenchinon entsteht:




Ausser dieser Säure sind noch bekannt die Isodiphensäure[1]):




und die o-p-Diphensäure[2]):

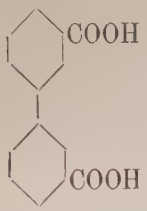



Auf die von Döbner[3]) dargestellte p-p-Diphenyldicarbonsäure

werde ich unten zurückkommen.

[1]) Fittig und Gebhard, Liebigs Annalen 193, S. 155.
Fittig und Liepmann, Liebigs Annalen 200, S. 11.
[2]) Carnelley und Thomsen, Chem. Soc. 47, S. 586.
Reuland, Ber. d. D. Chem. Ges. XXII, S. 3018.
[3]) Döbner, Ber. d. D. Chem. Ges. IX, S. 272.
Liebigs Annalen 172, S. 116.

Die m-m-Diphenyldicarbonsäure:




welche für die Oxydation der in dieser Arbeit beschriebenen Derivate des m-m-Ditolyls in Frage kommt, ist zwar von P. Griess[1]) erhalten, aber nicht näher untersucht worden.

Man kennt also mehrere Dicarbonsäuren[2]) des Diphenyls, aber, soviel ich weiss, noch keine des Ditolyls. Es lag daher der Gedanke nahe, im Anschluss an diese Arbeit über Abkömmlinge des Ditolyls zu versuchen, eine dazu gehörige Säure darzustellen. Wie für die übrigen hier von mir beschriebenen Verbindungen, so diente auch für die Säure als Ausgangsmaterial das o-Tolidin. Es gelang mir aus diesem Diamidoditolyl vermittelst der Sandmeyerschen Reaktion[3]) ein Ditolyldicyanid und eine Ditolyldicarbonsäure darzustellen.

**Ditolyldicyanid.**

Zur Darstellung des Ditolyldicyanids werden 25 g kristallisierter Kupfervitriol in 150 g Wasser heiss gelöst und in die in einem Kolben befindliche heisse Lösung 28 g 96 % Cyankalium eingetragen. Das ausgeschiedene Kupfercyanür löste sich im Überschuss von Cyankalium wieder auf. Es wurde darauf auf dem Wasserbade erwärmt und unter beständigem Umschütteln eine Lösung des diazotierten Ortho-Tolidins allmählich zugesetzt. Diese wurde bereitet durch Erwärmen von 10,6 g Tolidin mit 30,7 g 25 % Salzsäure und 80 g Wasser, Abkühlung durch Eis nach vollendeter Salzbildung und langsames Zufliessenlassen von einer Lösung von 7 g Natriumnitrit in 20 g Wasser.

Das Gemisch wurde einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, filtriert und mit Wasser gewaschen. Der Rück-

[1]) Peter Griess, Ber. d. D. Chem. Ges. XXI, 983.
[2]) Ausser den hier angeführten ist noch eine von P. Adam (Annales de Chimie et de Physique VI S. 15, P. 248) beschrieben, aber nicht analysiert worden.
[3]) Ber. d. D. Chem. Ges. XVII, 2653.

stand wurde mit Alkohol ausgekocht und aus der Lösung das Nitril mit Wasser gefällt. Die Reinigung geschah durch Umkristallisieren aus Alkohol unter Anwendung von Tierkohle.

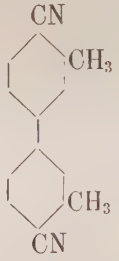
Die Analyse gab das erwartete Resultat:

0, 1676 g Substanz gaben 17,4 ccm Stickstoff bei 23° und 763 mm Druck.

| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| $C_{16}N_2H_{12}$ | |
| N 12,07 | 11,75 |

Das Ditolyldicyanid kristallisiert in weissen Nadeln, die bei 190° schmelzen. In kompaktem Zustande zeigt es eine geringe Gelbfärbung, die weder durch Kochen mit Tierkohle noch durch Umkristallisieren vollständig entfernt werden konnte und die daher vielleicht die reine Verbindung besitzt. Das Cyanid löst sich ziemlich schwer in Petroleumäther und kaltem Alkohol, leichter in kochendem, ziemlich leicht in Äther, Benzol und Eisessig. Es ist schwer verseifbar.

Die Konstitution des Ditolylcyanids ist gemäss seiner Synthese folgende:




**Ditolyldicarbonsäure.**

Das gereinigte Ditolylcyanid wurde verseift, indem es mit einer Mischung von drei Volumen Schwefelsäure und zwei Volumen Wasser gekocht wurde. Die Masse wurde in Wasser gegossen und die abgeschiedene Ditolyldicarbonsäure abfiltriert. Gereinigt wird sie am besten dadurch, dass man sie in Soda löst, filtriert, und durch Salzsäure wieder ausfällt. Wird die Säure darauf mit etwas Alkohol ausgekocht, so bleibt sie weiss zurück, wenn das angewandte Ditolyldicyanid zimlich rein gewesen war. Dieser Rückstand wurde darauf vollständig in Alkohol gelöst, wozu so viel Flüssigkeit erforderlich war, dass sich beim Erkalten wenig

ausschied, was abfiltriert wurde. Aus der Lösung wurde dann die reine Säure durch Zusatz von Wasser in weissen Flocken gefällt.

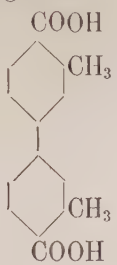
Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,1765 g Substanz gaben 0,0902 g $H_2O$ und 0,4578 g $CO_2$.

| Berechnet: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_{16}H_{14}O_4$ | |
| C 71,11 | 70,74 |
| H 5,19 | 5,68 |

Der Schmelzpunkt dieser Säure liegt über 300°. Bei starkem Erhitzen sublimiert sie unter teilweiser Zersetzung. Sie ist in Wasser unlöslich, in Äther und Benzol kaum löslich, leichter in kochendem Alkohol. Sie löst sich leicht in Soda und Kalilauge.

Ihre Konstitution folgt aus ihrer Bildung:




Diese Säure ist daher die Homologe der oben erwähnten p-p-Diphenyldicarbonsäure, welche Döbner auf einem anderen Wege erhalten hat, und bei deren Beschreibung er sagt, dass sie weder schmilzt noch sublimiert und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Das Nitril dieser Säure beschreibt er als schwer verseifbar und führt diese Operation durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 180° aus.

So viel ich weiss, sind das hier von mir beschriebene Cyanid und die Säure die ersten derartigen bekannten Verbindungen der Ditolylreihe. Da dieser Versuch ausserhalb des ursprünglichen Planes dieser Arbeit liegt, so gedenke ich weitere Versuche in dieser Richtung später anzustellen.

# Zusammenfassung.

I. Teil. Durch Eintragen von 1 Molekül Salpeter in eine schwefelsaure Lösung von Ortho-Tolidin entsteht das Mononitro-ortho-Tolidin. Durch Kochen mit Eisessig oder durch Erhitzen mit Benzaldehyd geht es in das Diacetyl resp. Dibenzyliden-Mono-Nitro-Tolidin über.

Durch Diazotieren und Kochen der Lösung werden die beiden Amidogruppen durch Hydroxyl ersetzt und es bildet sich ein Mononitrodikresol. Das durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure entstehende Mono-Amido-Tolidin hat keine Neigung zu kristallisieren, dagegen ist seine Triacetylverbindung kristallisationsfähig und leicht zu reinigen. Der aus Mono-Nitro-Tolidin durch Kombination mit Naphthionsäure dargestellte Farbstoff ist dem entsprechenden des Tolidins, Benzopurpurin 4 B sehr ähnlich.

II. Teil. Durch Eintragen von 2 Molekülen Salpeter in eine schwefelsaure Lösung von Tolidin entsteht ein Dinitro-Tolidin, welches Gerber auf einem anderen Wege erhalten, und für welches er die Metastellung der beiden Nitrogruppen bewiesen hat. Daraus ergiebt sich mit Notwendigkeit auch die Metastellung der Nitrogruppe in dem auf dieselbe Weise entstehenden Mono-Nitro-Tolidin. Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhält man aus dem Dinitro-Tolidin das Meta-Diamido-Tolidin und aus diesem durch Ammoniakabspaltung das Diamidodimethylcarbazol. Wegen der Luftempfindlichkeit der Derivate dieses Körpers sind nur seine beiden Acetylabkömmlinge beschrieben worden, von denen das zweifach acetylierte durch Kochen mit Eisessig entsteht und durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in das vierfach anstatt in das zu erwartende fünffach acetylierte Diamidodimethylcarbazol übergeht.

III. Teil. Aus dem Diamidodimethylcarbazol kann durch Eliminierung der Amidogruppen das Dimethylcarbazol, das erste bekannte Homologe des Carbazols erhalten werden.

Besser aber ist so zu verfahren, dass man erst die Amidogruppen des Meta-Dinitro-Tolidins eliminiert, das Ortho-Dinitroditolyl reduziert und aus dem entstandenen Ortho-Diamidoditolyl, einem neuen Isomeren des Tolidins, durch Ammoniakabspaltung das Dimethylcarbazol gewinnt. Bei grossen Ähnlichkeiten unterscheidet sich das Dimethylcarbazol von dem gewöhnlichen Carbazol durch mehrere Reaktionen, besonders durch das Ausbleiben einer Blaufärbung beim Schmelzen mit Oxalsäure, wie nach der für das Carbazolblau aufgestellten Konstitution zu erwarten war. Zur näheren Charakterisierung ist das Dimethylcarbazol noch in seine Acetyl- und Nitrosoverbindung übergeführt worden.

IV. Teil. Gewissermassen einen Anhang bildet der im Anschluss an diese Arbeit angestellte Versuch, das o-Tolidin durch die Sandmeyersche Reaktion in ein Ditolyldicyanid und in eine Ditolyldicarbonsäure überzuführen, die ersten derartigen bekannten Verbindungen der Ditolylreihe.

Zum Schluss führe ich noch alle in dieser Arbeit beschriebenen neuen Verbindungen mit ihren Schmelzpunkten an:

m-Mononitro-o-Tolidin 156°
Diacetyl-m-Mononitro-Tolidin 290°
Dibenzyliden-Mononitro-Tolidin 147°
Mononitro-Dikresol 187°
Meta-Monoamido-Tolidin
Triacetyl-Monoamido-Tolidin Schmlzp. über 290°
Farbstoff aus Mononitro-Tolidin
m-m-Diamido-Tolidin 173°
Diamido-Dimethylcarbazol 271°
Diacetyl-Diamido-Dimethylcarbazol Smp. üb. 300°
Tetracetyl-Diamido-Dimethylcarbazol 205°
o-o-Diamido-Ditolyl 83°
Dimethylcarbazol 219°
seine Pikrinsäureverbindung 192°
Acetyl-Dimethylcarbazol 129°
Nitroso-Dimethylcarbazol 106°
Ditolylcyanid 190°
Ditolyl-Dicarbonsäure Schmelzp. über 300°.

# THESEN.

I.

Das Carbazol muss als ein Pyrrolabkömmling angesehen werden.

II.

Zur genaueren Bestimmung des Brechungsexponenten von Flüssigkeiten ist das Spectrometer geeigneter als das Refractometer von Abbe.

III.

Die chemischen Vorgänge bei der Zuckerfabrikation sind wissenschaftlich noch nicht genügend aufgeklärt.

# VITA.

Natus sum Ricardus Loewenherz Berolini die XVI mensis Maii anni h. s. LXVII patre Hermanno, matre Carolina e gente Raphael. Fidei mosaicae addictus sum. Gymnasium Gallicum, quod dicitur, frequentavi ibique anno h. s. LXXXVII testimonium maturitatis adeptus sum. Deinde in universitatibus Berolini, Heidelbergae, Lipsiae per octo semestria studiis me dedi rerum naturalium et philosophiae.

Exercitationibus virorum praeclarissimorum Bunsen, Kundt, Liebermann, Wislicenus interfui. Praeceptores doctissimi mihi fuerunt Bunsen, Dilthey, Gabriel, v. Helmholtz, v. Hofmann, Kopp, Kundt, Liebermann, v. Meyer, Neesen, Ostwald, Quinke, Rammelsberg, Rosenbusch, Weber, Wiedemann, Wislicenus, Wundt, quibus omnibus viris optime de me meritis gratias ago maximas semperque habebo.